

# 高校化学におけるメタクレゾールおよび 酸化体の幾何異性構築

吉 國 忠 亜・若 林 愛・中 川 徹 夫

## **Geometrical consideration for meta-cresol and the oxidative products in chemical section of high school education**

Tadatsugu YOSHIKUNI, Ai WAKABAYASHI and Tetsuo NAKAGAWA

# 高校化学におけるメタークレゾールおよび酸化体の幾何異性構築

吉 國 忠 亜・若 林 愛<sup>1)</sup>・中 川 徹 夫<sup>2)</sup>

群馬大学教育学部理科教育講座化学教室

群馬大学教育学部理科教育講座<sup>1)</sup>

電気通信大学電気通信学部量子物質工学科<sup>2)</sup>

(2008年10月1日受理)

## Geometrical consideration for meta-cresol and the oxidative products in chemical section of high school education

Tadatsugu YOSHIKUNI, Ai WAKABAYASHI<sup>1)</sup> and Tetsuo NAKAGAWA<sup>2)</sup>

Department of Chemistry, Faculty of Education, Gunma University.

Aramaki 4-2, Maebashi, Gunma 371-8510, Japan

Department of Applied Physics and Chemistry, Faculty of Electro-Communications,

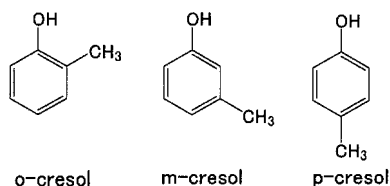
The University of Electro-Communications.<sup>2)</sup>

Cofugaoka 1-5-1, Chofu, Tokyo 182-8585, Japan

(Accepted on October 1st, 2008)

### 1. 緒 言

クレゾールは高校化学でも異性体の例として挙げられているが、位置異性体間の融点、沸点などの違いを示すだけである (スキーム 1)。



スキーム 1. クレゾールの異性体

クレゾールにはオルト (o-)、メタ (m-)、パラ (p-) の位置異性体が存在し、クレゾールの酸化体であるヒドロキシベンジルアルコール、ヒドロキシ

ベンズアルデヒド、ヒドロキシ安息香酸および誘導体も同様に位置異性体が存在する。

クレゾール類は消毒薬として知られているが、化学薬品、農薬、工業薬品そして医薬品としても重要な原料である。特にヒドロキシベンズアルデヒド類は、抗気管支炎薬、最近では抗がん剤の中間体として注目を集めている化合物である。これらの誘導体は香料として知られるバニリン<sup>1)</sup>、殺虫剤ピレスロイド<sup>2)</sup>、抗ガン剤<sup>3,4)</sup>、ビタミン<sup>5)</sup>、生理活性物質<sup>6)</sup> など多くの食品添加物、染料、農薬、医薬、化学薬品の中間体として重要な化合物が多い<sup>7-10)</sup>。

高校化学教科書の有機化学の分野では、幾何異性を理解させるためにアルカン誘導体を例にして述べており、上記の化合物は紹介の記載はない。文部科学省の中高理科指導要領<sup>11,12)</sup> は種々の事柄の必要性を示しているが、指導する現場では如何にして事

柄を体験させるか工夫に迫られており<sup>13)</sup>、著者らも学会誌、公開講座、易しい化学実験講習など機会あるたびに啓蒙している<sup>14-16)</sup>。

著者らは既報<sup>17)</sup>でオルトとパラ異性体を中心にした成果を報告しているが、その中で水素結合の重要性を明らかにした。水素結合の違いは、オルト異性体は分子内水素結合をつくり、パラ異性体は分子間水素結合をつくる。オルト異性体は分子内で水素結合をすることにより、キレート状態になる。このため、オルト異性体はパラ異性体よりも極めて揮発性が大きくなるので昇華による分離ができる。オルト異性体では、酸のアニオンが水素結合により安定化するため、カルボン酸のような酸の解離がしやすくなったり、パラ異性体では、分子間水素結合をしているので、分子量が増大したり、水に対する溶解度が増大したりする。一方、メタ異性体はオルト異性体とパラ異性体の中間に位置し、二量体のような折重なった構造をとったり、シス・トランス異性体を作ったりしているため、オルト異性体とパラ異性体の性質を合わせ持つと考えられる。

本研究は、クレゾール誘導体である *m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンジルアルコール、*m*-ヒドロキシ安息香酸の高速液体クロマトグラフィ (HPLC) での解析を目的としたものである。メタ異性体がオルト・パラ異性体とどのような違いがあるのかを、HPLC や紫外可視分光光度計を用いてその特徴を明らかにした。その誘導体間だけでなくオルト、メタ、パラ間の違いについてなぜ位置が違うだけでこのような違いが生じるのかを考える材料をつくる。さらに、高速液体クロマトグラフィ (HPLC) を用いて移動相や溶解溶媒、波長を変えながら精度の高い測定を行い、それぞれのデータの相違点を検討した。

## 2. 実 験

### 2.1 試 薬

*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2-ヒドロキシベンズアルデヒド (*o*-HBD)、3-ヒドロキシベンズアルデヒド (*m*-HBD)、4-ヒドロキシ

ベンズアルデヒド (*p*-HBD)、2-ヒドロキシ安息香酸 (*o*-HBZ)、3-ヒドロキシ安息香酸 (*m*-HBZ)、4-ヒドロキシ安息香酸 (*p*-HBZ)、2-ヒドロキシベンジルアルコール (*o*-HBL)、3-ヒドロキシベンジルアルコール (*m*-HBL)、4-ヒドロキシベンジルアルコール (*p*-HBL) は市販品または合成品を用いた。また、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) の洗浄には、市販のメタノールを用いた。試料の溶解溶媒には、市販のアセトニトリル、HPLC の移動相には同じくアセトニトリル、蒸留水およびリン酸を用いた。また、移動相や溶解溶媒に加えた溶媒として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールなどを使用した。

### 2.2 試料注入

HPLC に試料を注入する際には、HAMILTON の 25 $\mu$ l マイクロシリンジを用いた。

### 2.3 装 置

電子天秤は、ザルトリウスの CP225D を用いた。高速液体クロマトグラフィーは、島津製作所のクロマトパック C-R6A、紫外-可視分光光度計検出器 SPD-6AV および送液ユニット LC-9A を使用した。移動相の脱気には超音波洗浄器 yamatoBRANSON 5200 を用いた。

#### 2.3.1 紫外可視分光光度計 (UV Vis)

光源としては、170nm~400nm の紫外部は重水素放電管 ( $D_2$  ランプ) を、350nm~3000nm の可視部にはタングステンランプや明るいハロゲンランプを用いた、測定に使用する試料の溶解溶媒は吸収の少ないアセトニトリルを主に用いた。紫外可視分光光度計ではスペクトルとして吸光度が得られるので、これを利用して定量する吸光光度法で行った。Lambert-Beer の法則から下記の関係式が得られる。

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot \ell$$

$A$  は吸光度であり、光路  $\ell$  を 1 cm、濃度 1 mol/L 溶液に換算したときの吸光度をモル吸光係数  $\varepsilon$  で表した。通常は、標準品について濃度既知の溶液を幾つか調整し、それぞれの吸光度を測定し、濃度と吸光度との関係をプロットして検量線を作成する。そして、未知試料溶液について同操作により測定した吸光度から試料溶液中の分析成分の量を求めた。

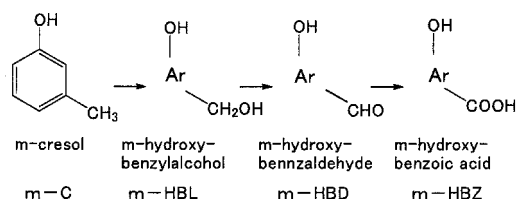
### 2.3.2 高速液体クロマトグラフィ (HPLC)

クロマトグラフィは、互いに混合しない2種類の相、すなわち固定相と移動相から構成されている。試料中の各成分が化学的または物理的な相互作用によってこの2種類の相に異なる割合で分布されると、成分ごとの移動速度に差が生じて分離されるようになる。この原理に基づく分析方法をクロマトグラフィといい、この目的に使用する装置をクロマトグラフ、分離の様相を記録した図をクロマトグラムという。

固定相に極性の高い液体を用い、移動相に極性の低い液体を使う場合を順相クロマトグラフィと称しているが、反対に固定相の極性が移動相より低いものを逆相クロマトグラフィという。逆相クロマトグラフィの固定相として多孔性シリカゲル表面のシラノール基が用いられ、移動相には水または緩衝液、メタノール、アセトニトリルを用いることが多い。この方法は弱～中程度の極性をもつ成分の分離に利用され、極性の高い成分は早く溶出され、極性の低い成分は溶出が遅い。

## 3. 結果と考察

m-クレゾールから酸化反応によって得られる酸化最終生成物までをHPLCによって定量するための最適条件を見つける試みを行った。化合物は利便性のため、メタークレゾール(m-C)、ヒドロキシベンジルアルコール(HBL)、ヒドロキシベンズアルデヒド(HBD)、ヒドロキシ安息香酸(HBZ)の略号を与えて論文中に記述した(スキーム2)。



スキーム2. メター体の化合物  
Ar: フェニル基

### 3.1 吸光度の測定

定量する際の最適な波長を決定するため、紫外可視分光光度計で吸光度を測定し、波長を決定するには以下のことを考えるた。

- ① 溶媒の影響を受けないこと
- ② 極大波長を選ぶ

①については溶媒の限界波長を避けなければならない。そのために溶媒であるアセトニトリル(AN)の吸光度を測定した。アセトニトリルは極大波長226nmで、0.083の吸光度をもつ。完全に吸収がなくなるのは247nmであるので、これより長波長で測定することが望ましい。アセトニトリルは極大波長でも吸収が小さいので、大きな吸収を持つ化合物の測定にはどの波長でも実質的に誤差範囲で測定可能である。

②については極大波長を選ぶことで、誤差を少なくすることができる。極大波長では、勾配が小さいため1nmあたりのモル吸光係数の誤差が小さくなる。

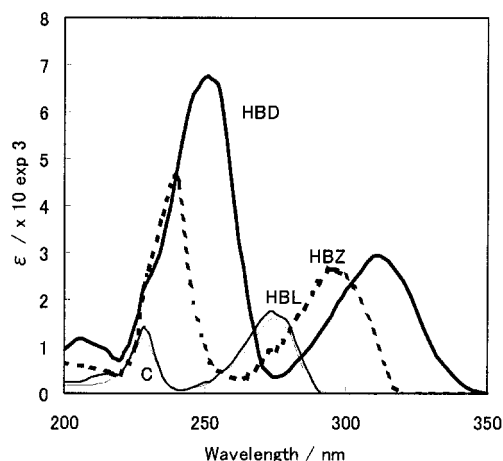


図1. メター体化合物の紫外線吸収  
溶解溶媒: アセトニトリル

図1はクレゾールとその酸化体の紫外線吸収を示したものである。m-HBDの場合、勾配の大きな257nm~267nm付近では、1nmの誤差で $\epsilon = 700$ も変化してしまう。今回使用しHPLCの紫外可視検出器は、誤差が $\pm 1$ nmであるため勾配の小さいところを選択するのは有効である。また、吸光度を測定

する際は適当な濃度の溶液をつくる必要がある。吸光度は濃度に比例するという Beer の法則を確認する。m-HBD の  $\lambda_{\max}$ : 252nm 既知濃度について吸光度を測定した結果、0.5mg 以下では Beer の法則が成立しているが、それ以上では成立していない。よって、この装置では 0.5mg 以下で測定を行った。

これらを総合して、測定波長は 231nm に決定した。231nm では、m-HBD のモル吸光係数がショルダーになっているため勾配が緩やかであり、なおかつ m-cresol のモル吸光係数も大きい。

図 2 は m-C と HBD を HPLC で測定した採取重量とクロマトグラム面積の関係を示したものである。

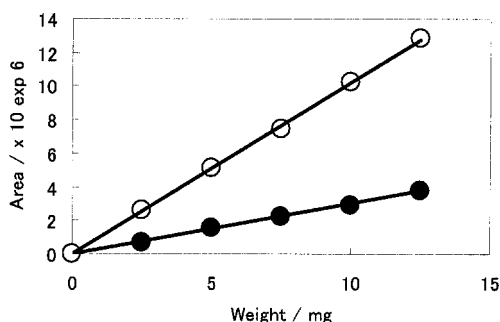


図 2. m-C と m-HBD の検量線  
移動相: AN/水/リン酸=150/350/0.3ml  
○: m-HBD、●: m-C

移動相の割合を変えて HPLC 測定を行ったところ、m-HBD、m-cresol ともに直線性を得ることができた。移動相の割合をアセトニトリル (AN)/水/リン酸で 100/400/0.3、150/350/0.3、200/300/0.3 で行ったところ、クレゾールでは傾きと位置が全て一致して移動相の変化に依存しないことが判った。HBD では AN が多いと傾きがわずかに低くなり、10mg の位置で約 2% 変化したが直線性は保たれていた。

メタ体は o- と p- の中間に位置すると考えれば両者より水素結合の影響を受け難い事がクレゾールの場合に理解できる。m-HBD ではアルデヒド基の影響により傾き約 2% のシフトがわずかに現れていると推察できる。

図 3 は移動相がアセトニトリル/水/リン酸=150/350/0.3 の割合で測定した HPLC クロマトグラムであり、保持時間 (retention time) とピークの高さ (Height) を示している。高さのピーク半値幅から面積を記録計から自動算出して定量に利用できる。

m-cresol、m-HBD では、移動相の組成の変化による直線性の影響はみられなかった。しかし、異性体である o-cresol、o-HBD、p-HBD では、移動相の組成の変化による影響がみられた。オルトについては、移動相の組成の割合で保持時間の順序が変化した。

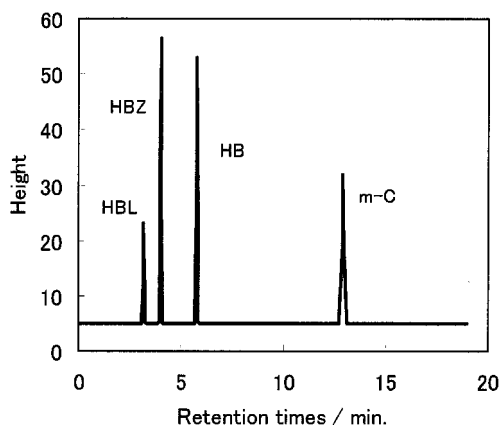
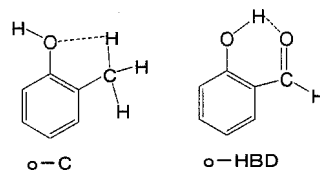


図 3. m-体化合物の HPLC 測定  
移動相: AN/水/リン酸=150/350/0.5ml

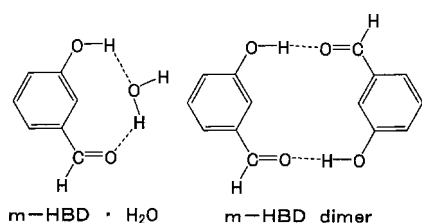
移動相のアセトニトリルの割合が低いときは、メタやパラと同じように o-HBD が先に溶出されている。しかし、アセトニトリルの割合が高くなるにつれて、o-cresol のほうが早く溶出されている。o-cresol の保持時間 (retention time) はメタやパラとほぼ同じであるが、アセトニトリルの割合が低くなると、すなわち水の割合が増えると o-HBD がメタやパラに比べてはるかに保持時間が遅くなっている。これには、分子内水素結合が関係していると考えられる。



スキーム 3. オルト体の分子内水素結合

水素結合により水素原子が電気陰性度の大きい原子と結合しているときには第二の陰性原子に対して親和力をもっていて、この引力が分子の性質に大きな影響を及ぼす。この水素結合は、分子間でも起こるが、オルトのように基が隣接していると分子内でも起こる。分子間の水素結合は会合であり、分子内の水素結合はキレート的一种とされている。キレート的一种とされている所以は、分子内水素結合の様子をみるとわかる。

この分子内水素結合で OH 基がキレート化により束縛されたため、水との会合ができなくなる。水との会合が水への溶解度に関係しているので、水への溶解度は OH 基を持たないものに近くなり、あまり溶けなくなる。その結果、移動相に水が多くなるにつれて移動相に溶けにくくなり、保持時間が遅くなる。メタやパラでは分子内水素結合がないので、水との会合が起きるため影響を受けないのである。また、cresol に関して、保持時間にオルト、メタ、パラ間で差が見られなかったのは、クレゾールにはアルキル基がついているだけなので、OH 基と分子内水素結合をするような基がないためである。



スキーム 4. メター体の水素結合

原因のひとつとして、溶液中で会合していることにより物質の性質が変化するためであると考えられる。濃度が高くなると、溶質分子間の距離が近づき、会合しやすくなる。そして、分子間で会合し二量体などの多量体をとることによって、さらに共役が長くなっていく (スキーム 4)。

共役が長くなると深色効果、濃色効果が起こるため、エネルギーが長波長側に遷移していく。このために、電子遷移に必要なエネルギーが小さくなり、それによって吸光度も小さくなるので検量線のピー

ク面積が減少すると考えられる。

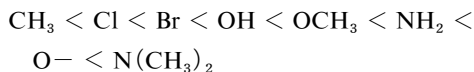
他の原因としては、モル吸光係数の高さが考えられる。メタ、パラともにモル吸光係数 5000 以上では、直線性を失っている。p-HBD の測定波長である 280nm では、モル吸光係数が 18000 になっており、m-HBD の測定波長である 231nm でのモル吸光係数 3000 の 6 倍にもなっている。

この結果から、モル吸光係数の大きなところ、すなわち、吸収が大きいところほど検量線の直線性が失われることがわかった。また、p-HBD もモル吸光係数 2000 では直線性が得られるということから、パラ特有のものではない。

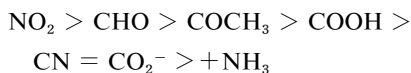
広範囲の定量を望むのであれば、モル吸光係数が 3000 以下の波長を用いて HPLC を測定することで解決される。また、注入量を減らすことによっても吸光度を減らす効果がある。しかし、吸収が低いところでの測定ほど、注入量や溶液の調整などの誤差が大きく影響してくる。

フェノールでは、n-電子をもつ OH 基の酸素原子がベンゼンに共役するために、深色移動、濃色効果を起す。この傾向は二置換ベンゼンに著しく、メタも例外ではない。特に電子供与体と電子吸引体の組み合わせの場合には、相乗的に働き著しい変化をもたらす。すなわち、p-ニトロアニリンのような場合に最も長波長側に吸収が現れることになる。電子供与性、電子吸引性の順は次に示す。

電子供与体



電子吸引体



クレゾールの吸収はフェノールの吸収と変わらない。これは、アルキル基もヒドロキシル基も電子供与体であるため、同じ性質のときは強いほうの影響を受けるからである。クレゾールの場合は、ヒドロキシル基のほうが電子供与性が大きいので、フェノールと同じような吸収を示すのである。HBD や HBZ という不飽和結合をもつ物質では、パラ異性体が特異的な吸収を示している。これは、パラ異性体

の構造によるものである。二置換体では、パラ異性体の場合、K 吸収帯が顕著な影響を受け、深色移動と吸光度の増大がおこるためとされている。この原因として、K 吸収帯は  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移からきているので、共役が長くなるほど  $\pi$  電子はますます非局在化するようになり、 $\pi - \pi^*$  遷移に要するエネルギーが小さくなるということがあげられる。エネルギーが小さくてすむので、吸収波長は長波長側に移動していく。p-HBD、p-HBZ では K 吸収帯の吸収が大きすぎて、B 吸収帯が隠れてしまっていることがわかる。一方オルト異性体では、B 吸収帯が影響を受ける。メタ異性体では、2つ以上の発色団をもって共役していないので相互作用は起こらず、それぞれ C=C、C=O、C=N、N=N、NO<sub>2</sub>、NO などの発色団のみをもつ分子と同じ波長位置に吸収を示す。また、オルトとメタ異性体はほぼ同じような吸収を示している。ただ、オルト異性体は常にメタ異性体よりも深色移動している。これは、オルト異性体はメタ異性体に比べて、励起状態のときに共役をつくることができ  $\pi$  電子が非局在化されるために、長波長側へ移動するからであると考えられる。

Table 1 は紫外スペクトル [図 1] から最適な測定波長である 231nm に波長を設定し、m-HBZ、m-HBL を加えて、HPLC の測定を行った結果である。m-HBL のピークは溶媒のピークと重なってしまい、分離解析が困難であった。

**Table 1.** Effect by the ratio of mobile phase.

Mobile phase		Retention times			
ml		minites			
AN	water	HBL	HBZ	HBD	m-C
150	350	3.2	4	5.8	12.9
125	375	3.2	5.1	7.5	18
100	400	4.1	6.6	12.5	28

Phosphoric acid 0.3ml in mobile phase.

Table 2 は m-HBL のピークと溶媒ピークを分離させるため、移動相 (mobile phase) の組成を変える試みを行った結果である。移動相のアセトニトリルの割合が減るに従い、溶媒ピークと m-HBL のピークが分離する傾向が見られた。しかし、完全には分離せず、保持時間も 30 分と長くなってしまうため、移動相との相互作用を変化させ、移動相にアルコール類 5 % 加えて測定した。

アルコール類を移動相に加えて、溶出力を変化させることにより m-HBL のピークと溶媒ピークを分離することは試みたが、メタノール、エタノールでは m-HBL と溶媒ピークが重なってしまった。

**Table 2.** Effect of alcohol solvents.

Alcohol	Retention time (min)			
	HBL	HBZ	HBD	m-C
MeOH	4.2	6.3	8.6	22.5
EtOH	3.4	5.8	7.7	20.6
PrOH	3.5	5.4	6.8	17.8
BuOH	3.3	4.8	5.3	12.9

AN/alcohol/water/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 100/25/375/0.3

プロパノールやブタノールでは、m-HBL のピークが、溶媒ピークの間に入ってしまったため、プロパノールでは、m-HBL のピークが先割れしてしまい、ブタノールでは、m-HBL の後に溶媒ピークが出ている。また、アルコールを加えることで、アセトニトリルのみよりは時間を短縮することができた。この傾向はアルキル基の炭素数が多いほうが顕著に現れた。これは、アルキル基が多いほど疎水性が高まるので、固定相である ODS と親和しやすくなる。そのため、試料よりもアルコールが固定相と親和しているので、早く溶出するのである。

Table 3 は移動相に加えるリン酸の割合を変化させたときの保持時間の変化を示したものである。

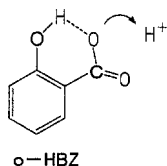
リン酸の割合によって、m-HBZ と m-HBD で検出時間に変化がみられた。リン酸が 0.003ml のとき、m-HBZ と m-HBL のピークが 1 本になった。

**Table 3.** Retention times (min) by the addition (ml) of phosphoric acid in mobile phase.

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HL	HBZ		HBD	m-C
0.3	3.11	4.05		5.79	125
0.03	3.21	4.21		6.04	13.1
0.05	3.23	4.51		6.35	13.8
0.003	3.17	5.88			12.5
0.0003	3.16	5.86		8.42	12.5
0	3.22	6.24		9.99	13.5

Mobile phase: AN/Water=150/350ml

オルト、パラ異性体においてもリン酸の量に対するこれは、リン酸のほうが固定相との親和が強かったために m-HBZ の親和が抑制されていたが、リン酸の量が少なくなったことにより、m-HBZ が固定相と親和できるようになったためであると考えられる。試料の検出に変化がみられた。移動相にリン酸を加えなかった場合について述べる。オルト異性体では、o-HBZ のピークが検出されなかった。パラ異性体では、p-HBZ の濃度によってピークの検出時間に変化が現れた。試料の濃度が高いほど早く検出され、濃度が低いほど遅く検出された。まず、オルトについてだが、解離定数に関係があると考えられる（スキーム 5）。



スキーム 5. 分子内水素結合による解離

o-HBZ は分子内水素結合をしており酸のアニオンが安定化されるため、酸の解離が著しく増す。HBZ の解離定数は、o-HBZ で  $105 \times 10^5$  に対して、m-HBZ は  $8.3 \times 10^5$ 、p-HBZ は  $2.9 \times 10^5$  である。o-HBZ 以外は、リン酸が無くても全てイオンになっ

てしまうわけではないが、o-HBZ はイオン化されてしまう。逆に考えると分子内水素結合により水酸基がある程度保護されている結果でもある<sup>19,20)</sup>。

紫外可視検出器ではイオン化されたものを検出できないために、o-HBZ はピークとして現れなかったと考えられる。そして、リン酸を加えなかったときに、p-HBZ の濃度によってピークの保持時間が変化したのは、会合によるためであると考えられる。濃度が高くなると分子同士の距離が近づくので、p-HBZ が会合するようになり安定化することで、酸が解離しやすくなるため、先に溶出するようになる。これは p-HBD が極性をもつカルバアルデヒド基と水酸基を保有するために二量体<sup>21)</sup>になり、アセトニトリルが多くなるとさらに結合が強くなって二量体の架橋構造<sup>20,22)</sup>が可能になると考えられる。

リン酸はイオン化を防ぐためのイオン化抑制剤として働いている。また、リン酸が無いと濃度によってイオン性化合物は検出時間が変わってしまうので、解離しないように十分に加えておくべきである。

移動相にアルコールを加えただけでは分離を得ることができなかったため、溶解溶媒にアルコールを使用して m-HBL のピークと溶媒ピークの分離を目指した。溶解溶媒は、アルコール 100% で溶解した。m-HBL のみを溶解溶媒で溶かし、HPLC で保持時間を測定した。溶解溶媒には、メタノール、エタノール、プロパノールを使用した。ブタノールは、移動相にアルコールを加えたときに溶媒ピークが 4 分ぐらいまで検出されるため排除した。アセトニトリルのみで溶解したときに比べて、メタノール、エタノールではピークがシャープになり、m-HBL のピークと溶媒ピークとの分離ができた。プロパノールでも分離ができているようにみえるが、m-HBL のピークが検出された後にも溶媒ピークが検出された。m-HBL は溶媒ピークの間に入ってしまった。よって、メタノールあるいはエタノールを溶解溶媒に使用することによって、m-HBL と溶媒ピークを分離することができ、HPLC による定量が可能となった。

ピークがシャープになった理由として、溶出力が考えられる。移動相にアルコールを加えたときは、



溶解溶媒であるアセトニトリルよりも溶出力の小さかったメタノール、エタノールを移動相に加えても m-HBL と溶媒ピークを分離することができなかったが、溶解溶媒として使用する際には、移動相よりも溶出力の小さい溶媒を使うことは有効である。これは、移動相より溶出力の弱い、つまり固定相への保持が強い溶媒を使用することにより、試料を注入したときに、カラムの入り口で濃縮が起こるため、バンドとしての広がり少なく、点注入のような効果が得られる。逆に保持が弱い溶媒を使用した場合、カラムに入れると溶媒側に保持されたもの、移動相側に保持されたものがそれぞれ、だだらと溶出することになり、バンドも広がるために、ピークが広がり分離が得られないのである。

また、アセトニトリル 100% の溶解溶媒のときに見られていた m-HBL のテーリングも解消されていた。テーリングが起こっていた理由として、アセトニトリルには溶けやすく、水に溶けにくいものであった可能性がある。アセトニトリル 100% には溶けるが、水の割合が多い移動相の中に注入されると少しずつ析出してしまい、ピークがテーリングしてしまったことが考えられる。メタノールで解消されたのは、メタノールのほうが m-HBL よりも固定相との親和性が大きいので、m-HBL が親和できないために、早く溶出したことも考えられる。

## 4. 結 論

m-クレゾールと (m-cresol) m-ヒドロキシベンズアルデヒド (m-HBD) を紫外可視分光光度計を用いて吸光度を測定し、HPLC で定量する際に最適となる波長 231nm を決定した。決定した波長で HPLC 測定を行い、移動相の組成による直線性の影響は、メタ異性体では移動相の組成による変化は見られなかった。オルトでは、移動相の割合によって、o-cresol と o-HBD の溶出順序に逆転がみられた。パラでは、p-HBD の検量線において直線性が見られず、濃度が高くなるにつれて勾配が小さくなった。

m-ヒドロキシ安息香酸 (m-HBZ)、m-ヒドロキシベンジルアルコール (m-HBL)、m-cresol、m-HBD

の測定に対する最適な波長は、m-HBZ と m-HBL の吸収も高いため、前回決定した 231nm に決定した。

オルトとメタの波長には相違はあまり見られなかったが、パラでは HBD と HBZ で吸光度に顕著な相違が見られた。吸収帯はオルトで常にメタよりも長波長移動していた。メタは励起状態になっても共役することができないために、発色団の効果がそのまま反映されるだけであった。

m-HBL と溶媒ピークが重なるので、移動相にアルコールを加えたが分離することができなかった。それで溶解溶媒にアルコールを使用すると、ピークの形状がシャープになり、テーリングも解消することができた。溶媒ピークに近い時間で検出された物質に対しては、移動相で使用している溶媒よりも溶出力の小さい溶媒を使用することは効果的であり、ピーク全体がシャープになるためかなり有効であるということが示された。位置異性体であるオルト、メタ、パラ体は結合順序の違いだけで多くの相違点をもっていることを示すことができた。

## 参考文献

- 1) R. Ji, A. Schaffer, *J. Label. Compd. Radiopharm.*, **47**, 209-216, (2004).
- 2) K.H. Chandnani, S.B. Chandalia, *Org. Pro. Res. Dev.*, **3**, 416-424, (1999).
- 3) N.J. Lawrence, L.A. Hepworth, D. Rennison, A.T. McGown, J.A. Hadfield, *J. Fluorine Chem.*, **123**, 101-108, (2003).
- 4) C.F. Lin, J.S. Yang, C.Y. Chang, S.C. Kuo, M.R. Lee, L. J. Huang, *Bioorg. Med. Chem.*, **13**, 1537-1544, (2005).
- 5) R. Kluger, I.F. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6145-6150, (2000).
- 6) N. Kurlmann, A. Liese, *Tet : Asy.*, **15**, 2955-2958, (2004).
- 7) C.K. Lakshmanaperumal, A. Arulchakkaravarthi, N. Bala-murugan, P. Santhanaragha van, P. Ramasamy, *J. Cry. Gro.*, **265**, 260-265, (2004).
- 8) P.D. Maria, T. Stillger, M. Pohl, S. Wallert, K. Drauz, H. Groger, H. Traunthwein, A. Liese, *J. Mol. Cat. B : Enz.*, **38**, 43-47, (2006).
- 9) X. Zhang, H. Du, Z. Wang, Y.D. Wu, K. Ding, *J. Org. Chem.*, **71**, 2862-2869, (2006).

- 10) K.B. Simonsen, N. Svenstrup, M. Roberso, K.A. Jorgensen, *Chem. Eur. J.* **6**, 123-128, (2000).
- 11) 文部省, 中学校学習指導要領解説 理科編, 大日本図書株式会社, 1999 年.
- 12) 文部省, 高等学校学習指導要領解説 理科編・理数編, 大日本図書株式会社, 1999 年.
- 13) 日本化学会科学教育協議会編「定番化学実験」全 60 頁 2005 年.
- 14) 吉國忠亜, 化学だいすきクラブだより, 日本化学会 **5**, 9-10 (2006).
- 15) 中川徹夫, 化学だいすきクラブだより, 日本化学会 **5**, 7-8 (2005).
- 16) 実験観察「物の溶け方」に関するマイクロスケール実験：中川徹夫, 田野崎歩美, 須藤紫野, 吉國忠亜, 理科教室, 日本化学会科学教育協議会編, **6**, 40-43 2006 年.
- 17) 吉國忠亜, 若林 愛, 丸山朋代, 中村聡美, 中川徹夫, 群馬大学教育実践研究, **25**, 85-94 (2008).
- 18) 吉國忠亜, 中川徹夫, 群馬大学教育実践研究, **20**, 141-145, (2003).
- 19) M.I. Heer, P. Mulder, H.G. Korth, K.U. Ingold, J. Luszyk, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2355-2360, (2000).
- 20) 吉國忠亜, 桑原江美子, 針谷尚志, 中川徹夫, 群馬大学教育学部紀要 自然科学編, **55**, 33-49, (2007).
- 21) P.K. Tandon, S. Sahgal, Gayatri, M. Purwar, M. Dhusia, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **250**, 203-209, (2006).
- 22) T. Yoshikuni, *J. Tec. Edu*, **10**, 67-72 (2003).